

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140437

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 9 K 11/08

識別記号

11/64

CPM

F I

C 0 9 K 11/08

11/64

A  
B

CPM

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 21 頁)

(21) 出願番号

特願平9-322494

(22) 出願日

平成9年(1997)11月6日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 大塩 祥三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 重田 照明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 松岡 富造

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

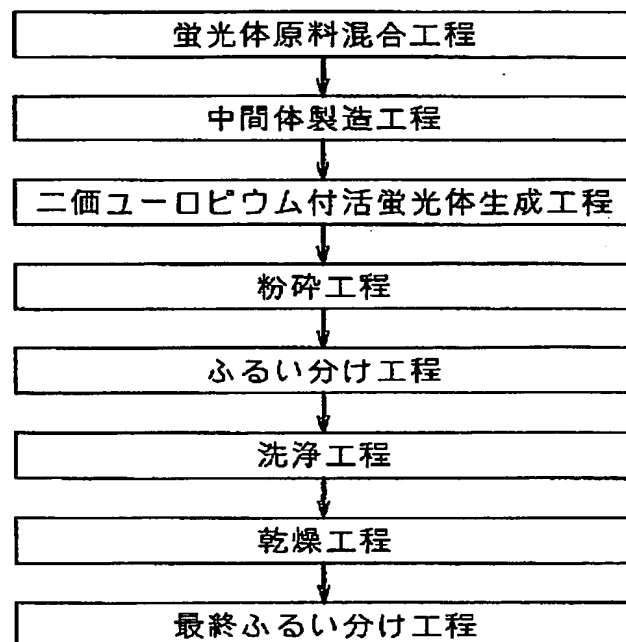
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 二価ユーロピウム付活蛍光体の発光特性の変動を防ぐ製造方法を提供すること。

【解決手段】 蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混合体を反応させて製造することを特徴とする二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 2】 蛍光体原料を反応させて中間体として上記混合体を形成し、その後、混合体を反応させて製造することを特徴とする請求項 1 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 3】 二価ユーロピウム付活蛍光体が、 $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_yEu_z)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_{10}O_{17}$  の組成式で表される化合物（但し、 $x, y, z$  は各々、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 < z < 1, 0 \leq a \leq 1, 0 < b < 1$  を満足する数値）が主体の二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 4】 二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体が、 $0.4 \mu m$  以上  $20 \mu m$  以下の範囲内にある平均粒径を有し、かつ、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離を  $a$ 、最も近い点までの距離を  $c$  としたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$  を満足する、球状もしくは擬球状の粒子形状を有することを特徴とする請求項 3 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 5】 二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体が、粒径に分布を持った  $n$  個の蛍光体粒子の各粒径を  $d(n)$ 、蛍光体の平均粒径を  $A$  として、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$  を満足する  $x$  を粒径集中度としたとき、75% 以上 100% 以下の範囲内にある粒径集中度を有することを特徴とする請求項 3 または 4 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 記載の母体化合物が、 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)(Mg_{1-a-b}Zn_aMn_b)Al_{10}O_{17}$  の組成式で表される化合物（但し、 $x, y$  は各々、 $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq a \leq 1, 0 < b < 1$  を満足する数値）であることを特徴とする請求項 3～5 のいずれかに記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 記載の三価ユーロピウム化合物が、三価ユーロピウムとアルミニウムを含有する酸化物であることを特徴とする請求項 3～6 のいずれかに記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 8】 請求項 2 記載の蛍光体原料が、ハロゲン化合物を含まないことを特徴とする請求項 3～7 のいずれかに記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 9】 蛍光体原料が、二価ユーロピウム付活蛍光体と実質上同一の粒子形状を有する酸化アルミニウムを含むことを特徴とする請求項 8 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 10】 酸化アルミニウムが、 $0.4 \mu m$  以上  $20 \mu m$  以下の範囲内にある平均粒径を有し、かつ、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離を  $a$ 、最も近い点までの距離を  $c$  としたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$  を満足する、球状もしくは擬球状の粒子形状を有することを特徴とする請求項 9 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 11】 酸化アルミニウムが、粒径に分布を持った  $n$  個の蛍光体粒子の各粒径を  $d(n)$ 、酸化アルミニウムの平均粒径を  $A$  として、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$  を満足する  $x$  を粒径集中度としたとき、75% 以上 100% 以下の範囲内にある粒径集中度を有することを特徴とする請求項 9 または 10 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 12】 蛍光体原料を酸化雰囲気中で反応させて中間体を形成することを特徴とする請求項 2 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 記載の混合体を還元雰囲気中で反応させて製造することを特徴とする請求項 2～12 のいずれかに記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 14】 請求項 3 記載の二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法であって、酸化雰囲気中の温度を  $1500^\circ C$  以上  $1900^\circ C$  以下の温度範囲内に限定して中間体を製造することを特徴とする請求項 12 または 13 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【請求項 15】 還元雰囲気中の温度を  $1400^\circ C$  以上  $1900^\circ C$  以下の温度範囲内に限定して二価ユーロピウム付活蛍光体を製造することを特徴とする請求項 13 または 14 記載の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、蛍光ランプやプラズマディスプレイパネル（以下 PDP と略す）のような発光装置用として好適な二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から蛍光ランプや PDP のような発光装置の青色蛍光体として、例えば  $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$  や  $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  などの  $Eu^{2+}$  イオンを発光中心とする二価ユーロピウム付活蛍光体が用いられている。

【0003】 二価ユーロピウム付活蛍光体は、 $Eu^{2+}$  イオンに固有の  $4f65d$  励起準位から  $4f7$  基底準位への電子遷移によりスペクトル半値幅の広い発光スペクトルを示すことが知られ、同時に  $4f65d$  励起準位が結晶場の影響を受けやすいために、蛍光体母体に依存して、紫色から赤色までの近紫外域から可視域全般に渡る発光色を得ることのできる蛍光体として知られている。

【0004】 従来から二価ユーロピウム付活蛍光体は、

蛍光体を構成する各元素を含む複数の蛍光体原料をボールミルなどの混合機で混合し、蛍光体原料の混合物を還元雰囲気中（例えば窒素と水素の混合ガス雰囲気中）で反応させて製造されている（例えば、蛍光体ハンドブック、オーム社、207頁から240頁参照）。

【0005】なお、ユーロピウム原料としては、二価ユーロピウムを含む化合物が常温常圧の大気中で化学的に不安定なことに起因して、例えばEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような三価ユーロピウム化合物が用いられている。

【0006】上記BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>や (Ba, Sr)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> など二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法にあつては、これまで、所定量のアルカリ土類炭酸塩（炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、塩基性炭酸マグネシウムなど）、酸化アルミニウム、酸化ユーロピウム、炭酸マンガンと適量のフラックスを混合して蛍光体原料とし、この蛍光体原料をそのまま、もしくは、1500℃未満の大気中で仮焼成した後、1200℃から1800℃の還元雰囲気中で数時間焼成し反応させて上記二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体を製造していた（例えば、上記蛍光体ハンドブックや特開平7-77126号公報や「ジェイ エレクトロケム エスオーシー第123巻5番」（J. Electrochem. Soc., Vol. 123, No. 5, pp. 691-697）参照）。

【0007】上記フラックスは原料同士の化学反応を促進するためのものであり、例えばフッ化アルミニウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化合物が用いられている。なお、フラックスを除外しても上記アルミン酸塩蛍光体を得ることができている。

【0008】なお、上記BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>や (Ba, Sr)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> +二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体は、(Ba<sub>1-x-y-z</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Eu<sub>z</sub>)(Mg<sub>1-a-b</sub>Zn<sub>a</sub>Mn<sub>b</sub>)Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>の組成式で表される化合物（但し、x、y、zは各々、0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、0 < z < 1、0 ≤ a ≤ 1、0 < b < 1を満足する数値）の中に含まれるものである。

【0009】上記BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>や (Ba, Sr)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> などのアルミン酸塩蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体としては、Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>などのハロりん酸塩蛍光体やSrMgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>などのりん酸塩蛍光体やBa<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>などのけい酸塩蛍光体やSrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>F:Eu<sup>2+</sup>などの酸フッ化物蛍光体がある。

【0010】これらアルミン酸塩蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体も、その合成方法にあつては、ほとんどの蛍光体が蛍光体原料をそのまま還元雰囲気中で数時間焼成して合成されている（上記蛍光体ハンドブック

参照）。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあつては、蛍光体の形成過程において、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体が中間蛍光体として形成されるために、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体中に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体とは異なる微量の中間蛍光体（以後、二価ユーロピウム含有中間蛍光体と記述する）が混在して、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体とともにこれが発光し、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体の発光の色純度を下げるといふ課題があつた。

【0012】従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあつては、上記二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在を防止することは不可能に近く、さらに、Eu<sup>2+</sup>イオンの4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>励起準位が結晶場の影響を受けやすく、ごく僅かな蛍光体の組成ずれや結晶性の差異によって励起準位が微妙に変化する固有の性質を有することも相まって、二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が蛍光体の製造ロットや蛍光体の焼成に使用する電気炉毎に異なり、この発光色の変動を制御できない課題があつた。とりわけ、この二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が変動する問題は、純度の良い青色発光を示す二価ユーロピウム付活蛍光体で大きく取り上げられていた。

【0013】これは、上記純度の良い青色発光を示す二価ユーロピウム付活蛍光体の従来の製造方法にあつて、視感度の高い緑色領域で発光する二価ユーロピウム含有中間蛍光体が生成することによるものである。しかしながら、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあつては、二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在を防ぐ方法は見いだされていない。

【0014】一例として、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造したBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>青色蛍光体（450nmにピークを有する青色発光を示す）を取り上げると、二価ユーロピウム含有中間蛍光体として500nmの緑色領域に発光ピークを有するBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>が混在してBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>青色蛍光体の青色純度を大きく下げる課題があつた。

【0015】従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>青色蛍光体の色純度は、CIE色度座標におけるxおよびy値の製造ロット毎の変動を図16に示すように、製造ロット毎に大きく変動していた。図16は、とりわけy値が大きく変動し発光の青色純度が変動することを示している。図16には、参考のために上記BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>青色蛍光体の輝度の変動もプロットした。

【0016】図16に示すように、従来の製造方法にあ

つては、発光の青色純度の変動による視感度の影響を受けて、輝度が製造ロット毎に大きく変動する課題があった。なお、図16は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 青色蛍光体を254nmの紫外線で励起した時の発光特性を調べた結果である。

【0017】本発明は、二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色の、製造ロットや蛍光体の焼成に使用する電気炉毎の変動を大幅に抑制する蛍光体の製造方法を提供する目的でなされたものであり、とりわけ、色純度の良好な青色蛍光体を再現性良く供給する二価ユーロピウム付活10 蛍光体の製造方法を提供する目的でなされたものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあっては、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造する。

【0019】上記、母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体は、蛍光体原料を反応させて20 中間体として形成することもできる。

【0020】二価ユーロピウム付活蛍光体は、 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体（但し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $a$ 、 $b$ は、各々、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b < 1$ を満足する数値）としてよい。

【0021】上記 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 30 の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体は、粒子の平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲内になるようにするのがよく、さらに、粒子形状が、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離を $a$ 、最も近い点までの距離を $c$ としたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する球状もしくは擬球状の蛍光体になるようにするのがよい。

【0022】さらに、粒径に分布を持った $n$ 個の蛍光体粒子の各粒径を $d(n)$ 、蛍光体の平均粒径を $A$ として、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$ を満足する40  $x$ を粒径集中度としたとき、蛍光体の主体となる蛍光体粒子の粒径集中度が75%以上100%以下になるようにすると一層よい。

【0023】上記 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法にあっては、上記の母体化合物は $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ の組成式（但し、 $x$ 、 $y$ は各々、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b < 1$ を満50

足する数値）で表される化合物にする。

【0024】さらに、三価ユーロピウム化合物は、酸化ユーロピウムにしてもよいが、三価ユーロピウムとアルミニウムを含有する酸化物になるようにすると一層よく、とりわけ、 $\text{AlEuO}_3$ や $\text{EuMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ の化学式で表される酸化物にするのがよい。

【0025】上記 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩10 蛍光体の製造方法にあっては、上記 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ の組成式で表される化合物と、上記三価ユーロピウム化合物とを反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造する。

【0026】更に、上記二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法にあっては、蛍光体原料の中に、ハロゲン化合物を含まないようにするとよく、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体の粒子形状と実質上同一の粒子形状を有する酸化アルミニウムを含むようにすると20 なおよい。

【0027】上記球状もしくは擬球状の粒子形状を有する二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体を製造するには、粒子の平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、粒子形状が粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離を $a$ 、最も近い点までの距離を $c$ としたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する球状もしくは擬球状の粒子形状を有する上記酸化アルミニウムを上記蛍光体原料の中に含むようにする。

【0028】さらに、上記粒径集中度を有する二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体を製造するには、粒径に分布を持った $n$ 個の蛍光体粒子の各粒径を $d(n)$ 、酸化アルミニウムの平均粒径を $A$ として、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$ を満足する $x$ を粒径集中度としたとき、主体となる粒子の粒径集中度が75%以上100%以下の範囲内にある酸化アルミニウムを上記蛍光体原料の中に含むようにする。

【0029】また、上記蛍光体原料を反応させて上記混合体を中間体として形成する二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあっては、蛍光体原料を酸化雰囲気中で反応させて中間体を形成する。酸化雰囲気は、雰囲気を大気にするのが簡便でよい。

【0030】上記 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法にあっては、酸化雰囲気中の温度を1500℃以上1900℃以下の温度範囲内に限定して中間体を形成する。

【0031】二価ユーロピウム付活蛍光体は上記混合体を還元雰囲気中で反応させて製造することもできる。

【0032】上記 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)$

u z) (Mg 1-a-b Zn a Mn b) Al 10 O 17 の組成式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法にあつては、還元雰囲気中の温度を1400℃以上1900℃以下の温度範囲内に限定して二価ユーロピウム付活蛍光体を製造する。還元雰囲気は、窒素と水素の混合ガス雰囲気にするのが簡便であり、還元力も強いのでよい。

#### 【0033】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）以下、本発明の実施の形態1について説明する。図1は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を示す実施の形態1のフローチャートである。

【0034】図1において、母体化合物製造工程は、蛍光体母体となる母体化合物を得る工程であり、例えば、バリウム化合物（酸化バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、リン酸水素バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウムなど）、ストロンチウム化合物（酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、リン酸水素ストロンチウム、塩化ストロンチウム、フッ化ストロンチウムなど）、カルシウム化合物（酸化カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸水素カルシウム、塩化カルシウム、フッ化カルシウムなど）、マグネシウム化合物（酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、フッ化マグネシウムなど）、リン化合物（リン酸水素アンモニウム、五酸化リンなど）、塩素化合物（塩化アンモニウムなど）、フッ素化合物（フッ化アンモニウム等）、ホウ素化合物（酸化ホウ素、ホウ酸など）、マンガ化合物（炭酸マンガ、金属マンガ等）、亜鉛化合物（酸化亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、金属亜鉛など）、アルミニウム化合物（酸化アルミニウム、フッ化アルミニウムなど）、珪素化合物（二酸化珪素、窒化珪素など）、ユーロピウム化合物以外の希土類化合物（酸化セリウム、酸化テルビウム、酸化イットリウム、酸化ランタンなど）のような母体化合物を形成する原料を所定の割合で混合した後、原料同士を化学反応させて、例えば、BaMgAl10O17や(Ba, Sr)MgAl10O17などのアルミン酸塩蛍光体母体やSr10(PO4)6Cl2などのハロリン酸塩蛍光体母体やSrMgP2O7などのりん酸塩蛍光体母体やBa3MgSi2O8などのけい酸塩蛍光体母体やSrB4O7Fなどの酸フッ化物蛍光体母体となる母体化合物を製造している。

【0035】また、図1において、三価ユーロピウム化合物製造工程は、三価ユーロピウム化合物を得る工程であり、例えば、ユーロピウム化合物（酸化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム、塩化ユーロピウムなど）と、上記アルミニウム化合物、上記マグネシウム化合物、上記リン化合物、上記珪素化合物、上記ホウ素化合物のような三価ユーロピウム化合物を形成する原料を所定の割合で混合した後、原料同士を化学反応させてAlEuO

3、EuMgAl11O19、EuPO4、EuP3O9、EuOCl、EuCl3、Eu2PCl、Eu2SiO5、Eu2Si2O7、EuF3、EuBO3などの三価ユーロピウム化合物を製造している。

【0036】尚、三価ユーロピウム化合物には、アルミニウム、マグネシウム、リン、珪素、ホウ素等のユーロピウム以外の金属元素を含まない上記ユーロピウム化合物（酸化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム、塩化ユーロピウムなど）も含まれる。

10 【0037】また、図1において、混合工程は、母体化合物製造工程で製造した母体化合物と三価ユーロピウム化合物製造工程で製造した三価ユーロピウム化合物（この三価ユーロピウム化合物には、上記ユーロピウム以外の金属元素を含まないユーロピウム化合物も含まれる）とを主体にしてなる原料を混合して母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を得る工程であり、上記母体化合物（BaMgAl10O17や(Ba, Sr)MgAl10O17などのアルミン酸塩蛍光体母体やSr10(PO4)6Cl2などのハロリン酸塩蛍光体母体やSrMgP2O7などのりん酸塩蛍光体母体やBa3MgSi2O8などのけい酸塩蛍光体母体やSrB4O7Fなどの酸フッ化物蛍光体母体等）と、上記三価ユーロピウム化合物（AlEuO3、EuMgAl11O19、Eu2O3、EuPO4、EuP3O9、EuOCl、EuCl3、Eu2PCl、Eu2SiO5、Eu2Si2O7、EuF3、EuBO3など）を、ボールミルや自動乳鉢などの混合機を用いて混合している。

30 【0038】さらに、図1において二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程は、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体を得る工程であり、蛍光体製造装置を用いて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造している。

【0039】なお、二価ユーロピウム付活蛍光体を得る方法には、上記混合体を還元雰囲気中（例えば、窒素と水素の混合ガス雰囲気中）で焼成し、混合体を反応させて得る方法がある。

40 【0040】また、図1において、粉碎工程は、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を経て得られる二価ユーロピウム付活蛍光体の凝集体を粉碎して蛍光体粒子の個別化を図る工程であり、粉碎機を用いて生成直後の二価ユーロピウム付活蛍光体を粉碎している。

【0041】ふるい分け工程は、粉碎工程を経て得られる大小様々な二価ユーロピウム付活蛍光体の中の巨大粒子を除去するとともに、粒子サイズを揃えるための工程であり、ふるい分け機を用いて粉碎後の二価ユーロピウム付活蛍光体をふるい分けている。

50 【0042】また、洗浄工程は、微小粒子や可溶性不純物物質やゴミを含むふるい分け後の二価ユーロピウム付活蛍光体から、上記微小粒子や可溶性不純物物質やゴミを洗浄除去するための工程であり、純水や有機溶剤を用

いて二価ユーロピウム付活蛍光体を洗浄している。

【0043】また、乾燥工程は、水分や有機溶剤が残存した洗浄工程後の二価ユーロピウム付活蛍光体から、水分や有機溶剤を除去するための工程であり、乾燥機を用いて二価ユーロピウム付活蛍光体を乾燥させている。

【0044】さらに、最終ふるい分け工程は、乾燥工程を経た後の二価ユーロピウム付活蛍光体を最後に分級するための工程であり、ふるい分け機を用いて乾燥後の二価ユーロピウム付活蛍光体を最終ふるい分けしている。

【0045】以上のように構成された二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法について、以下その動作を述べる。

【0046】蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を形成すると、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程中に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体以外の二価ユーロピウム含有中間蛍光体が生成するのを防止するように作用して、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を経た後に得られる二価ユーロピウム付活蛍光体に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体とは異なる二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在するのを無くすように作用する。

【0047】この作用により、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体の発光をより純粋な発光色にする効果が現れるとともに、上記二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在量のばらつきによって、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が製造ロット毎にばらついたり、焼成に使用する電気炉毎にばらついたりすることを大幅に低減する効果も現れるようになる。

【0048】以上の説明では、二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法が、母体化合物製造工程、三価ユーロピウム化合物製造工程、混合工程、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程、粉碎工程、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程を順に組み合わせてなる場合を説明したが、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法は、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を形成しておればよく、工程の組合せが上記以外の場合や上記以外の工程を付け加えた場合や、上記の工程の一部を除去した場合でも同様に実施可能である。

【0049】（実施の形態2）以下、本発明の実施の形態2について説明する。図2は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を示す実施の形態2のフローチャートである。

【0050】図2において、蛍光体原料混合工程は、蛍光体原料を混合する工程であり、例えば、バリウム化合物（酸化バリウム、炭酸バリウム、硝酸バリウム、燐酸水素バリウム、塩化バリウム、フッ化バリウムなど）、ストロンチウム化合物（酸化ストロンチウム、炭酸スト

ロンチウム、硝酸ストロンチウム、燐酸水素ストロンチウム、塩化ストロンチウム、フッ化ストロンチウムなど）、カルシウム化合物（酸化カルシウム、炭酸カルシウム、燐酸水素カルシウム、塩化カルシウム、フッ化カルシウムなど）、マグネシウム化合物（酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、フッ化マグネシウムなど）、燐化合物（燐酸水素アンモニウム、五酸化燐など）、塩素化合物（塩化アンモニウム等）、フッ素化合物（フッ化アンモニウムなど）、ホウ素化合物（酸化ホウ素、ホウ酸等）、マンガン化合物（炭酸マンガ、金属マンガなど）、亜鉛化合物（酸化亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、金属亜鉛など）、アルミニウム化合物（酸化アルミニウム、フッ化アルミニウムなど）、珪素化合物（二酸化珪素、窒化珪素など）、ユーロピウム化合物以外の希土類化合物（酸化セリウム、酸化テルビウム、酸化イットリウム、酸化ランタンなど）、ユーロピウム化合物（酸化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム、塩化ユーロピウムなど）のような二価ユーロピウム付活蛍光体原料を、ボールミルや自動乳鉢などの混合機を用いて所定の割合で混合している。

【0051】図2において、中間体製造工程は、上記二価ユーロピウム付活蛍光体原料を反応させて、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混合体を形成する工程であり、上記二価ユーロピウム付活蛍光体原料を反応させて、母体化合物（例えば、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ や $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ などのアルミン酸塩蛍光体母体や、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ などのハロリン酸塩蛍光体母体や $\text{SrMgP}_2\text{O}_7$ などのりん酸塩蛍光体母体や $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ などのけい酸塩蛍光体母体や $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F}$ などの酸フッ化物蛍光体母体）と、三価ユーロピウム化合物（例えば、 $\text{AlEuO}_3$ 、 $\text{EuMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{EuPO}_4$ 、 $\text{EuP}_3\text{O}_9$ 、 $\text{EuOCl}$ 、 $\text{EuCl}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{PCl}$ 、 $\text{Eu}_2\text{SiO}_5$ 、 $\text{Eu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{EuF}_3$ 、 $\text{EuBO}_3$ などの）とを主体にしてなる混合体を形成している。

【0052】さらに、図2において、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程は、実施の形態1と同様、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体を得る工程であり、蛍光体製造装置を用いて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造している。図2において、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程は、実施の形態1で説明した通りであるのでここでは省略した。

【0053】以上のように構成された二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法について、以下その動作を述べる。

【0054】所定の割合で混合した上記二価ユーロピウム付活蛍光体原料を、中間体製造工程として例えば酸化雰囲気中（大気中など）で反応させると、酸化雰囲気中では二価ユーロピウムよりも三価ユーロピウムの方が化

学的に安定であることに起因して二価ユーロピウム化合物は形成されず、しかも、上記二価ユーロピウム付活蛍光体原料は、中間体製造工程を経ずにそのまま還元雰囲気中で加熱すると所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体を生成する元素割合で混合しているの、中間体として、蛍光体母体となる母体化合物（ユーロピウムを含有せず）と三価ユーロピウム化合物とを主体にした混合体を形成するように作用する。

【0055】すなわち、上記中間体製造工程（すなわち酸化雰囲気中焼成）での二価ユーロピウム付活蛍光体原料の反応は、前記二価ユーロピウム含有中間蛍光体の生成を防止するとともに、中間体として上記混合体を生成するように作用する。

【0056】その後、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程において上記蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を形成すると、実施の形態1で説明したように、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程中に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体以外の二価ユーロピウム含有中間蛍光体が生成するのを防止するように作用して、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を経た後に得られる二価ユーロピウム付活蛍光体に、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体とは異なる二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在するのを無くするように作用する。

【0057】この作用により、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体の発光をより純粋な発光色にする効果が現れるとともに、上記二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在量のばらつきによって、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が製造ロット毎にばらついたり、焼成に使用する電気炉毎にばらついたりすることを大幅に低減する効果も現れるようになる。

【0058】以上の説明では、二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法が、蛍光体原料混合工程、中間体製造工程、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程、粉碎工程、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程を順に組み合わせてなる場合を説明したが、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法は、蛍光体原料を反応させて、中間体として、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を形成した後、混合体（すなわち中間体）を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造しておればよく、工程の組合せが上記以外の場合や、上記以外の工程を付け加えた場合や、上記の工程の一部を除去した場合でも同様に実施可能である。

【0059】また、以上の説明では、中間体製造工程として、酸化雰囲気中で焼成した場合を説明したが、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法は、蛍光体原料を反応させて、中間体として蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混

合体を形成した後、混合体（すなわち中間体）を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造しておればよく、中間体製造工程は酸化雰囲気中の焼成以外の方法であっても同様に実施可能である。

#### 【0060】

【実施例】（実施例1）本発明にかかる実施例1として、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$ の化学式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩青色蛍光体の製造方法を実施の形態1で説明した二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法に従って説明する。

【0061】 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$ 蛍光体の原料は、すべてハロゲン化物でない原料とし、炭酸バリウム（平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、純度99.98%）、酸化ユーロピウム（平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、純度99.99%）、塩基性炭酸マグネシウム（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度99.99%）、酸化アルミニウム（平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度99.999%）とした。

【0062】まず、母体化合物の製造工程として、上記炭酸バリウム197g、塩基性炭酸マグネシウム95.6g、酸化アルミニウム510gを、自動乳鉢を用いて1時間混合し、炭酸バリウムと塩基性炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムからなる $\text{BaMgAl}10\text{O}17$ 母体化合物を形成する原料の混合物を得た後、上記 $\text{BaMgAl}10\text{O}17$ 母体化合物を形成する原料の混合物をアルミナボートに仕込み、箱形電気炉内に配置して大気中で2時間焼成した。焼成温度は $1600^\circ\text{C}$ とした。

【0063】上記母体化合物を製造する一方で、三価ユーロピウム化合物製造工程として、上記酸化ユーロピウム176g、塩基性炭酸マグネシウム95.6g、酸化アルミニウム561gを、自動乳鉢を用いて1時間混合し、酸化ユーロピウムと塩基性炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムからなる $\text{EuMgAl}11\text{O}19$ 三価ユーロピウム化合物を形成する原料の混合物を得た後、上記 $\text{EuMgAl}11\text{O}19$ 三価ユーロピウム化合物を形成する原料の混合物をアルミナボートに仕込み、箱形電気炉内に配置して、大気中で2時間焼成した。焼成温度は $1800^\circ\text{C}$ とした。

【0064】図3(a)は、母体化合物製造工程後の物質のX線回折パターン、図3(b)は三価ユーロピウム化合物製造工程後の物質のX線回折パターンである。図3(a)は、母体化合物製造工程後の物質が $\text{BaMgAl}10\text{O}17$ 母体化合物であることを示し、図3(b)は、三価ユーロピウム化合物製造工程後の物質が $\text{EuMgAl}11\text{O}19$ 三価ユーロピウム化合物であることを示している。

【0065】その後、混合工程として、上記 $\text{BaMgAl}10\text{O}17$ 母体化合物633gと $\text{EuMgAl}11\text{O}19$ 三価ユーロピウム化合物77.1gと、そして、微量の炭酸バリウム(1.76g)と微量の酸化ユーロピウム(0.174g)と微量の塩基性炭酸マグネシウム



(0.952 g)とを、自動乳鉢を用いて1時間混合し、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 母体化合物と $\text{EuMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ アルミン酸塩蛍光体を形成する原料の混合物を得た。

【0066】尚、微量添加した、炭酸バリウムと酸化ユーロピウムと塩基性炭酸マグネシウムは、混合体の組成が、0.9モルの $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 母体化合物と0.1モルの $\text{EuMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 三価ユーロピウム化合物だけを混合すると、 $\text{Ba}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Al}=0.891:0.0990:0.990:10$ となり、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の化学式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体の化学量論的からずれるので、 $\text{Ba}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Al}=0.9:0.1:1:10$ の化学量論的組成に調整するために添加したものである。

【0067】次に、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程として、上記 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 母体化合物と $\text{EuMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体を形成する原料の混合物をアルミナボートに仕込み、管状雰囲気炉内に配置して、窒素と水素の混合ガスからなる還元雰囲気中で2時間焼成した。

【0068】窒素と水素の流量は各々 $380\text{cc}/\text{min}$ と $20\text{cc}/\text{min}$ とし、焼成温度は $1600^\circ\text{C}$ として、上記二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体を全く同じ製造条件で10回製造し、製造後の $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の輝度と色度と結晶構造を、各々、輝度測定装置、色度評価装置、X線回折装置を用いて評価した。

【0069】なお、輝度と色度の評価には低圧水銀灯を用い、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体に波長 $254\text{nm}$ の紫外線を照射して評価した。

【0070】とりわけ、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で課題となっていた、製造毎の輝度と発光色のばらつきを評価した。

【0071】比較のために、上記炭酸バリウム $178\text{g}$ 、酸化ユーロピウム $17.6\text{g}$ 、塩基性炭酸マグネシウム $95.6\text{g}$ 、酸化アルミニウム $510\text{g}$ を、自動乳鉢を用いて1時間混合し、炭酸バリウムと酸化ユーロピウムと塩基性炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムからなる $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体を形成する原料の混合物を、そのまま窒素と水素の混合ガスからなる還元雰囲気中で2時間焼成した $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 比較用蛍光体（すなわち従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体）も同様に評価した。なお、還元雰囲気中の焼成条件は先に説明した本発明の製

造方法で $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体を製造した場合と全く同じにした。

【0072】また、実施の形態1で説明した、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程後の、粉碎工程、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程は除外した。

【0073】図4(a)および(b)は、本発明にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体のX線回折パターン（図4(a)）と、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体のX線回折パターン（図4(b)）の比較図である。

【0074】図4(a)および(b)のX線回折パターンは、いずれも $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体に固有のXRDパターンからなっているので、いずれの蛍光体も $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体であることを示している。

【0075】図5(a)および(b)は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の輝度（図5(a)）と、従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 比較用蛍光体の輝度（図5(b)）の、蛍光体製造回数毎の変動を調べ比較した比較図である。

【0076】図5(a)および(b)に示すとおり、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の輝度は、蛍光体製造回数による変動がほとんど認められないのに対して、従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 比較用蛍光体の輝度は、蛍光体製造回数によって大きく変動した。

【0077】図5(a)および(b)の結果は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で大きな課題となっていた蛍光体製造回数にともなう輝度の変動の問題を大幅に低減できることを示している。

【0078】一方、図6(a)および(b)は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるy値（図6(a)）と、従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 比較用蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるy値（図6(b)）の、蛍光体製造回数毎の変動を調べ比較した比較図である。

【0079】また、図7(a)および(b)は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の発

光色のCIE色度座標におけるx値(図7(a))と、従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>比較用蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるx値(図7(b))の、蛍光体製造回数毎の変動を調べ比較した比較図である。

【0080】図6(a)および(b)、図7(a)および(b)に示すとおり、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記BaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるxおよびy値、とりわけy値が蛍光体製造回数によってほとんど変動しなかったのに対して、従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>比較用蛍光体の発光色のCIE色度座標におけるxおよびy値、とりわけy値は蛍光体製造回数によって大きく変動した。

【0081】蛍光体製造回数に対してy値が大きく変動することは、BaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体を製造する際の製造条件を厳密に制御しなければ発光色が一定のBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体を製造することが困難であり、発光色が純青色から緑がかった青色まで変動することを示し、逆に、蛍光体製造回数に対して対してy値がほとんど変化しないことは、BaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体を製造する際の製造条件を厳密に制御しなくとも発光色が一定のBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体を製造できることを示している。

【0082】蛍光体の量産現場では、季節による温度の変動、蛍光体の製造量や使用する電気炉の痛み具合や電気炉の種類、さらには、作業による作業方法の違いや、蛍光体原料として用いる粉末粒子の大きさのばらつきなどが要因で、BaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体の製造条件を厳密に制御することがほとんど不可能であり、これが原因で、ロット毎に蛍光体の発光特性がばらついている。このため、蛍光体製造回数に対して発光特性がほとんど変動しないBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体の製造方法が求められている。

【0083】図6(a)および(b)、図7(a)および(b)の結果は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で大きな課題になっていた蛍光体製造回数にともなう発光色の変動の問題を大幅に低減できることを示し、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が従来の製造方法よりも発光色が安定なBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体を提供できる、蛍光体の量産に理想的な蛍光体製造方法であることを示している。

【0084】さらに、図6(a)および(b)において、最も小さなy値を比較すると、本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光

体のy値は0.0549であるのに対して、従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>比較用蛍光体のy値は0.0570であり、本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体のy値の方が小さな値を示した。

【0085】大きなy値は、BaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体の発光の青色純度が悪く緑色がかっていることを示すものであり、y値が小さいほど発光の青色純度が良好なことを示すので、図6(a)および(b)は、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも発光の色純度の良好なBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体を提供できる製造方法であることも示している。

【0086】さらに、図5(a)および(b)と、図6(a)および(b)の輝度とy値の絶対値に注目すると、本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体は、y値が小さいにも関わらず、従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体と同等の輝度を示した。

【0087】例えば、図5(a)および(b)、図6(a)および(b)の製造ロット番号2のサンプルと比較すると、本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体のy値は0.0549であるのに対して、従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>比較用蛍光体のy値は0.0578であり、本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体のy値の方が小さな値を示したにもかかわらず、輝度の相対値は全く同じ数値(93.1%)であった。

【0088】視感度が輝度に与える影響を補正すると、同じ発光色のもとでは本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の方がおよそ5%高い輝度を示していることを見なすことができた。このことは、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも同じ発光色のもとでは、およそ5%高い輝度を示すBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示している。すなわち、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも、およそ5%高い発光効率を示すBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示すものである。

【0089】本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の方が、従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体よりも、明らかに高い発光効率を示すBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体であることを証明するために、励起波長254nmの照射条件のもとで蛍光体の外部量子効率を測定した結果、従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍

光体の外部量子効率が73%であったのに対して、本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の外部量子効率は76%であり、本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の外部量子効率の方が約4%高い値を示した。

【0090】これは、本発明の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の方が従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の輝度よりも同じ発光色のもとで、4% 10 高い発光輝度を示すことを証明するものであり、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、従来の製造方法よりも発光輝度の高いBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体を製造できる効果もあることを示すものである。

【0091】なお、本発明の製造方法により製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の方が、従来の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体よりも、発光効率の高いBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体を製造できる効果 20 も得られたのは、母体化合物製造工程と二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程で、蛍光体の母体化合物を二回焼成したので、本発明の製造方法がBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の母体の結晶性をいっそう改善するように作用したことによると考えられる。

【0092】(実施例2) 本発明にかかる実施例2として、BaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>の化学式で表される二価ユーロピウム付活アルミン酸塩青色蛍光体の製造方法を実施の形態2で説明した二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法に従って説明する。 30

【0093】BaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の原料は、すべてハロゲン化物でない原料とし、炭酸バリウム(平均粒径3μm、純度99.98%)、酸化ユーロピウム(平均粒径3μm、純度99.99%)、塩基性炭酸マグネシウム(平均粒径2μm、純度99.99%)、酸化アルミニウム(平均粒径5μm、純度99.999%)とした。

【0094】なお、上記酸化アルミニウムは、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離をa、最も近い点までの距離をcとしたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1$ 、 40 0を満足する、粒子形状が擬球状の粒子であって、粒径に分布を持ったn個の粒子の各粒径をd(n)、粒子の平均粒径をAとして、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$ を満足するxを粒径集中度としたとき、粒径集中度が80%の均一粒子径を有する酸化アルミニウム(α-A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>)とした。このような酸化アルミニウムとしては、例えば、アドバンストアルミナ(住友化学工業株式会社)の商品名で販売されている酸化アルミニウムがある。この酸化アルミニウムの電子顕微鏡写真を図8に示した。

【0095】まず、蛍光体原料混合工程として、上記炭酸バリウム178g、酸化ユーロピウム17.6g、塩基性炭酸マグネシウム95.6g、酸化アルミニウム510gを、自動乳鉢を用いて1時間混合し炭酸バリウムと酸化ユーロピウムと塩基性炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムからなるBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体原料の混合物を得た。

【0096】その後、中間体製造工程として、上記蛍光体原料の混合物をアルミナボートに仕込み、箱形電気炉内に配置して大気中で2時間焼成した。焼成温度は1650℃とした。

【0097】次に、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程として、上記大気中焼成後の焼成物を、乳鉢と乳棒を用いて軽く粉砕した後、アルミナボートに仕込み、管状雰囲気炉内に配置して、窒素と水素の混合ガスからなる還元雰囲気中で2時間焼成した。

【0098】尚、窒素と水素の流量は各々380cc/minと20cc/minとした。又、焼成温度は1200℃から1700℃までおおよそ100℃刻みで変えて、焼成後のBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の輝度と色度と結晶構造と粒子形状を、各々、輝度測定装置、色度評価装置、X線回折装置、電子顕微鏡を用いて評価した。

【0099】なお、輝度と色度の評価には低圧水銀灯を用い、BaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体に波長254nmの紫外線を照射して評価した。

【0100】比較のために、上記大気中焼成(すなわち中間体製造工程)を行わずに、上記混合工程の後の蛍光体原料の混合物をそのまま還元雰囲気中で焼成したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>比較用蛍光体(すなわち従来の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した蛍光体)も評価した。還元雰囲気中の焼成条件は上記本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造したBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体と全く同じにした。

【0101】なお、実施の形態2で説明した、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程後の、粉砕工程、ふるい分け工程、洗浄工程、乾燥工程、最終ふるい分け工程は除外した。

【0102】図9(a)は、上記大気中焼成(すなわち中間体製造工程)の後の焼成物のX線回折パターンである。

【0103】図9(a)のX線回折パターンは、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>化合物に固有のXRDパターン(参考のために図9(b)に示す)とAl<sub>2</sub>EuO<sub>3</sub>化合物に固有のXRDパターン(参考のために図9(c)に示す)からなっているので、中間体製造工程後の焼成物が、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>化合物(すなわちBaO・9EuO・1MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体の蛍光体母体)と、Al<sub>2</sub>EuO<sub>3</sub>化合物(すなわち三価ユーロピウムとアルミ 50

ニウムを含有する三価ユーロピウム化合物)の混合物を主体とする物質であることを示している。

【0104】なお、 $\text{AlEuO}_3$ 化合物は、化合物粉末の色が暗褐色であり、波長254nmの紫外線の照射のもとで全く発光しない非発光物質である。

【0105】図10は、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した上記 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体と、混合工程の後の蛍光体原料の混合物をそのまま還元雰囲気中で焼成する従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 比較用蛍光体の、輝度およびCIE色度座標におけるxおよびy値を比較した図である。図10では、還元雰囲気中の焼成温度を1200℃から1700℃までおおよそ100℃刻みで変えたときの輝度とxおよびy値を示している。

【0106】還元雰囲気中の焼成温度を1200℃から1700℃までおおよそ100℃刻みで変えた時のCIE色度座標のy値の変化に注目すると、図10に示す通り、本発明の製造方法で製造した上記 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体のy値は、0.0548から0.0552の範囲内にあり、ほとんど変化しなかったのに対して、従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 比較用蛍光体のy値は、0.1752から0.0578まで焼成温度の上昇とともに大きく変動した。

【0107】焼成温度に対してy値が大きく変動することは、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体を製造する際の焼成温度を厳密に制御しなければ、発光色が一定の $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体を製造することが困難であり、発光色が純青色から緑がかった青色まで変動することを示し、逆に、焼成温度に対してy値がほとんど変化しないことは、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体を製造する際の焼成温度を厳密に制御しなくとも発光色が一定の $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体を製造できることを示している。

【0108】実施例1でも説明した通り、蛍光体の量産現場では、季節による温度の変動、蛍光体の製造量や使用する電気炉の痛み具合や電気炉の種類、さらには、作業による作業方法の違いなどが要因で、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体の焼成温度を厳密に制御することがほとんど不可能であり、これが原因で、ロット毎に蛍光体の発光特性がばらついている。このため、焼成温度に対して発光特性がほとんど変動しない $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体の製造方法が求められている。

【0109】図10は、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が従来の製造方法よりも発光色が安定な $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体を提供できる、蛍光体の量産に理想的な蛍光体製造方法であ

ることを示している。

【0110】更に図10において、最も小さなy値を比較すると、本発明の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体のy値は0.0548であるのに対して、従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 比較用蛍光体のy値は0.0578であり、本発明の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体のy値の方が小さな値を示した。

【0111】実施例1でも説明した通り、大きなy値は、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体の発光の青色純度が悪く緑色がかっていることを示すものであり、y値が小さいほど発光の青色純度が良好なことを示すので、図10は、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも発光の色純度の良好な $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示している。

【0112】更に図10において、y値が0.06以下の青色純度が良好な条件のもとで、同一の焼成温度で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体（一例として1600℃の還元雰囲気中で焼成した蛍光体の場合を記述する）の相対輝度に注目すると、図10に示すように従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の相対輝度を113とすると、本発明の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の相対輝度は110であった。

【0113】この値は、従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の相対輝度を100とすると、本発明の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の相対輝度は97.3に相当する。

【0114】従来の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体のy値は0.0592であり、本発明の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体のy値は0.0550であり発光色が異なっているので、視感度が輝度に与える影響を補正すると、同じ発光色のもとでは本発明の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の方がおおよそ5%高い輝度を示していると思えることができた。

【0115】このことは、本発明の二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、従来の製造方法よりも同じ発光色のもとではおおよそ5%高い輝度を示す $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示している。すなわち、本発明の実施例2にかかる二価ユーロピウム蛍光体の製造方法が、実施例1と同様に、従来の製造方法よりもおおよそ5%高い発光効率を示す $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$

17 青色蛍光体を提供できる製造方法であることを示すものである。

【0116】本発明の実施例2にかかる製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の方が、実施例1と同様に、従来の製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体よりも、明らかに高い発光効率を示す  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体であることを証明するために、励起波長 254 nm の照射条件のもとで蛍光体の外部量子効率を測定した。

【0117】この結果、実施例1でも説明したように従来の製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の外部量子効率が 73% であったのに対して、本発明の製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の外部量子効率は、本発明の実施例1の製造方法にかかる  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体と同様に 76% であり、本発明の製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の外部量子効率の方が約 4% 高い値を示した。

【0118】これは、本発明の製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の方が従来の製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の輝度よりも同じ発光色のもとで、4% 高い発光輝度を示すことを証明するものであり、本発明の実施例2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、実施例1にかかる製造方法と同様に、従来の製造方法よりも発光輝度の高い  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体を製造できる効果もあることを示すものである。

【0119】なお、本発明の製造方法により製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の方が、従来の製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体よりも、発光効率の高い  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体を製造できる効果も得られたのは、中間体製造工程と二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程で、蛍光体原料を二回焼成したので、本発明の製造方法が  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の結晶性をいっそう改善するように作用したことによると考えられる。

【0120】図11は、上記本発明の製造方法により製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の電子顕微鏡写真である。

【0121】図11は、上記  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体が、およそ  $5 \mu\text{m}$  に蛍光体粒子の平均粒径を有し、かつ、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離を  $a$ 、最も近い点までの距離を  $c$  としたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$  を満足する、擬球状の粒子形状を有し、粒径に分布を持った  $n$  個の蛍光体粒子の各粒径を  $d(n)$ 、蛍光体の平均粒径を  $A$  とし

て、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$  を満足する  $x$  を粒径集中度としたとき、およそ 80% の粒径集中度を有する、均一粒径の擬球状蛍光体であることを示している。

【0122】また、図11と図8との比較から、上記  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の粒子形状が、蛍光体原料として用いた上記酸化アルミニウムの粒子形状と実質上同一であることがわかる。

【0123】なお、本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にかかる前記二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体の製造方法にあって、蛍光体原料がハロゲン化物を含まないようにし、かつ、酸化アルミニウムを含むようにすると、このように酸化アルミニウムと実質上同一の粒子形状や粒子サイズを有する二価ユーロピウム付活蛍光体を製造することができる。

【0124】以下、本発明の実施例1および2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によって、上記  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の発光色の変動を大幅に低減できることの科学的根拠を調べた結果を記述する。

【0125】図12は、従来の製造方法で、蛍光体製造工程における焼成温度を変えて製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の構成物を X 線回折法で調べた X 線回折パターンである。図12の X 線回折パターンは、上記焼成温度が  $1400^\circ\text{C}$  よりも低い場合には、焼成物の中に、原料に用いた  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と反応中間生成物の  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  化合物が多量に混在することを示している。

【0126】さらに、焼成温度が  $1600^\circ\text{C}$  の場合に上記  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  化合物の混在がほとんどなくなって、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体が生成することを示している。

【0127】尚、 $\text{Eu}^{2+}$  イオンは、イオン半径が  $1.09 \text{ \AA}$  の二価のイオンであり、 $\text{Ba}^{2+}$  (イオン半径  $1.43 \text{ \AA}$ 、二価) 以外のイオン ( $\text{Mg}^{2+}$  (イオン半径  $0.78 \text{ \AA}$ 、二価)、 $\text{Al}^{3+}$  (イオン半径  $0.57 \text{ \AA}$ 、三価)) と比較すると、イオン半径が小さかったり価数が異なっていたりするので、上記  $\text{Mg}^{2+}$  イオンと  $\text{Al}^{3+}$  イオンに置き換わって存在することはできず、 $\text{Ba}^{2+}$  (イオン半径  $1.43 \text{ \AA}$ 、二価) に置き換わって存在している。

【0128】すなわち、焼成温度が  $1400^\circ\text{C}$  よりも低い場合には、焼成物の中には、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体以外の混在物として、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$  化合物が多量に混在しているといえる。

【0129】なお、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$  化合物は、緑色に発光する二価ユーロピウム付活蛍光体であり、後で発光スペクトルを示すように、励起波長 254 nm の励起条件のもとで明るく発光する高発光効率物

質である。すなわち、図12は、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体の二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程において、高発光効率物質となる二価ユーロピウム含有中間蛍光体の  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  を生成することを示している。

【0130】図13は、従来の製造方法で、蛍光体製造工程における焼成温度を変えて製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体を構成する物質（すなわち、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム付活蛍光体、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）のX線回折強度を、横軸を焼成温度（絶対温度）の逆数としてまとめた図である。参考のために、横軸には焼成温度も書き加えた。

【0131】図13は、従来の製造方法で、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程における焼成温度を変えて  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体を製造した場合には、焼成の途中で二価ユーロピウム含有中間蛍光体の  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成し、その後  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  とが反応して、所望とする  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体が生成されることを示している。

【0132】図13の実験結果は、従来の製造方法で、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程における焼成温度を変えて  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体を製造したときには  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在しやすく、とりわけ焼成温度が低い場合に上記二価ユーロピウム含有中間蛍光体が明らかに混在することを示している。

【0133】なお、Mgが  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体の生成途中でどのような状態で存在しているかは残念ながら十分把握できなかった。

【0134】図14は、従来の製造方法で、蛍光体製造工程における焼成温度を変えて製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体を254nmの紫外線で励起したときの発光スペクトルである。参考のために、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体の発光スペクトルも同図に示した。図14に示すように、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体は、500nmに発光ピークを持つ緑色蛍光体である。

【0135】1200℃の低い焼成温度で  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体を焼成した場合には、図12および13で示したように  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在して、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体と  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体の両方が発光するので、図14に示すように、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体

の青色発光（ピーク波長はおおよそ450nmにある。）に  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体の緑色発光（ピーク波長は500nmにある。）が加わり、発光色が緑がかった青色になって、CIE色度座標におけるy値の上昇と、視感度の影響による輝度の上昇につながっている。

【0136】従来の製造方法で  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体を製造した場合には、以上説明したような生成過程を経ているので、焼成温度を1700℃以上にして蛍光体原料同士の化学反応を促進させても、実質上  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在を完全に防ぐことが困難であり、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体の発光の青色純度を下げたり、蛍光体の発光色がばらついたりする原因になっている。

【0137】本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法は、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  青色蛍光体において発光色がばらつく原因をこのように完全に解明し、科学的根拠を明らかにし、この科学的根拠をもとに対処策を考案してなされたものである。

【0138】本発明の実施例1にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、母体化合物製造工程によって、まず、母体化合物の  $\text{BaMgAl}_2\text{O}_3$  化合物を製造し、さらに三価ユーロピウム化合物製造工程によって、あらかじめ、三価ユーロピウム化合物の  $\text{EuMgAl}_2\text{O}_3$  化合物（本化合物は、三価ユーロピウムとアルミニウムを含有する三価ユーロピウム化合物であり、波長254nmの紫外線の照射のもとでほとんど発光しない低発光効率物質）の混合物にしてから、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体を生成するので、 $\text{BaCO}_3$ と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ と  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の化学反応による  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体の生成を完全に防ぐことができ、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体だけを形成することができるので、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在による  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体の発光の青色純度の低下や、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユーロピウム含有中間蛍光体蛍光体の生成量のばらつきによる  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体の発光色のばらつきをほぼ完全に無くすことができ、青色純度の良好な  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体を再現性よく製造することができる。

【0139】図6で説明したように、本発明の実施例1にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体の方が、CIE色度座標において小さなy値を示した理由は、このように本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によって  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$  蛍光体中の  $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  二価ユ

一ロビウム含有中間蛍光体の混在を防止できたことによるものである。

【0140】又、本発明の実施例2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によれば、図9で説明したように、大気中焼成（すなわち中間体製造工程）によって、一旦、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 化合物と、 $\text{AlEuO}_3$ 化合物（本化合物は、三価ユーロピウムとアルミニウムを含有する三価ユーロピウム化合物であり、波長254nmの紫外線の照射のもとで全く発光しない非発光物質）の混合物にしてから、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体を生成するので、 $\text{BaCO}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の反応による $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体の生成を実施例1と同様に完全に防ぐことができ、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体だけを形成することができるので、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在による $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の発光の青色純度の低下や、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体蛍光体の生成量のばらつきによる $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の発光色のばらつきをほぼ完全に無くすことができ、青色純度の良好な $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体を再現性よく製造することができる。

【0141】参考のために、本発明の製造方法の一実施例としての $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の製造方法にかかる大気中焼成後（すなわち中間体製造工程後）の焼成物のX線回折パターンを図15

(b)に、この焼成物を還元雰囲気中で焼成した（すなわち二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を経た）後の焼成物のX線回折パターンを図15(a)に示した。

【0142】図15(b)は上記大気中焼成後の焼成物が、図9でも示したように、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 化合物と $\text{AlEuO}_3$ 化合物の混合体であることを示し、図15(a)は、上記大気中焼成後の焼成物を還元雰囲気中で焼成した焼成物が $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体であることを示している。

【0143】なお、図15(b)に示す大気中焼成後の焼成物は、波長254nmの紫外線照射のもとではほとんど発光しない物質であったが、図15(a)に示す還元雰囲気中焼成後の焼成物は、波長254nmの紫外線照射のもとで、ピーク波長450nmの青色発光を示す物質、すなわち明らかに $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体であった。

【0144】図10で説明したように、本発明の実施例2にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で製造した $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の方が、CIE色度座標において小さなy値を示した理由は、このように本発明の二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法によって $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}$

$\text{O}_{17}$ 蛍光体中の $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体の混在をほぼ完全に防止できたことによるものである。

【0145】なお、実施例1および2では、二価ユーロピウム付活蛍光体の代表例として $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の化学式で表されるアルミン酸塩蛍光体の製造方法の場合を記述したが、本発明は、上記説明した科学的根拠に基づいてなされたものであるので、蛍光体母体原料を反応させて母体化合物を形成し、その一方で、三価ユーロピウム化合物原料を反応させて三価ユーロピウム化合物を形成し、その後、母体化合物と三価ユーロピウム化合物を主体にする混合物を反応させて、二価ユーロピウム付活蛍光体を製造したり、蛍光体原料を反応させて中間体として上記混合体を形成し、その後、中間体を反応させて製造したりしておればよく、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の化学式で表される蛍光体以外の二価ユーロピウム付活アルミン酸塩蛍光体（例えば、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 蛍光体など）や、アルミン酸塩蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体（例えば、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ などのハロリン酸塩蛍光体、 $\text{SrMgP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ などのりん酸塩蛍光体、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ などのけい酸塩蛍光体、 $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F} : \text{Eu}^{2+}$ などの酸フッ化物蛍光体）などでも同様に実施可能である。

【0146】さらに実施例1および2では、 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)$   $(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ の組成式で表される化合物（但し、x、y、z、a、bは各々、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 < b < 1$ を満足する数値）が主体の二価ユーロピウム付活蛍光体の代表として $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の組成の蛍光体の場合を説明したが、その他の組成の $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)$   $(\text{Mg}_{1-a-b}\text{Zn}_a\text{Mn}_b)\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体であっても同様に実施可能である。

【0147】また、実施例2では、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 蛍光体の代表例として、蛍光体粒子の平均粒径がおおよそ5 $\mu\text{m}$ にあり、かつ、粒子形状が、粒子の中心点から粒子表面の最も遠い点までの距離をa、最も近い点までの距離をcとしたとき、 $0.5 \leq c/a \leq 1.0$ を満足する、擬球状の蛍光体であって、粒径に分布を持ったn個の蛍光体粒子の各粒径をd

(n)、蛍光体の平均粒径をAとして、 $x A / 100 \leq d(n) \leq 100 A / x$ を満足するxを粒径集中度としたとき、蛍光体の主体となる蛍光体粒子の粒径集中度がおおよそ80%の、均一粒径の擬球状蛍光体の場合を説明したが、5 $\mu\text{m}$ 以外の粒径であっても同様に実施可能

であるし、擬球状以外の粒子形状であっても同様に実施可能であるし、80%以外の粒径集中度であっても同様に実施可能である。

【0148】蛍光ランプやPDPに用いるためには、 $0.4\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の範囲内の蛍光体が有用であるし、さらに粒子形状を球状もしくは擬球状にすると蛍光体粒子の比表面積が小さくなるので、蛍光ランプやPDPに用いるとイオン衝撃による蛍光体の劣化を低減することができ、これにもとづく蛍光体の輝度低下を低減することができる。

【0149】さらに、イオン衝撃によって極度に劣化する微小粒子を含まないように粒径集中度を高めて75%以上100%以下の範囲内になるようにし、粒子サイズが均一になるようにすると、上記イオン衝撃による蛍光体の発光の性能劣化をさらに低減することができる。

【0150】また、実施例1では、アルミン酸塩蛍光体である $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の母体化合物( $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4$ )と三価ユーロピウム化合物( $\text{EuMgAl}_2\text{O}_4$ )を、ハロゲン化合物でないアルカリ土類金属化合物の $\text{BaCO}_3$ および $\text{MgCO}_3$ とハロゲン化合物でないアルミニウム化合物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、及び、ハロゲン化合物でない希土類化合物の $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を、二価ユーロピウム付活蛍光体の $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の原料とした製造方法の場合を説明し、実施例2では、アルミン酸塩蛍光体である $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体を、ハロゲン化合物でないアルカリ土類金属化合物の $\text{BaCO}_3$ および $\text{MgCO}_3$ と、ハロゲン化合物でない希土類化合物の $\text{Eu}_2\text{O}_3$ と、ハロゲン化合物でないアルミニウム化合物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ を、二価ユーロピウム付活蛍光体の $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の原料とした製造方法の場合を説明したが、その他のアルミン酸塩蛍光体を生成し得る蛍光体原料であっても同様に実施可能である。その他の蛍光体原料としては、フッ化アルミニウムやフッ化マグネシウムやフッ化ユーロピウムなどのハロゲン化物も含まれる。

【0151】なお、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体を、ハロゲン化物のフッ化アルミニウムやフッ化マグネシウムやフッ化ユーロピウムなどのフッ化物を原料の一部として用いた場合、従来の製造方法では、二価ユーロピウム含有中間蛍光体として前記の $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$ だけでなく、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgF}_4$  ( $420\text{nm}$ に発光ピークを有する紫色蛍光体、 $x$ は、 $0 < x < 1$ を満足する数値)も生成して、さらに $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体の発光色がばらつく原因になることを見いだすこともできている。

【0152】また、前記アルミン酸塩蛍光体を生成し得る蛍光体原料としてハロゲン化物を蛍光体原料に含むようにすると、製造したアルミン酸塩蛍光体の粒子形状が

六角板上になり、かつ、粒子サイズがまちまちになって粒径集中度が小さくなるように作用する。

【0153】この作用によって、先に説明したようなイオン衝撃による蛍光体の劣化を低減する効果を有する球状もしくは擬球状の粒子形状を有するアルミン酸塩蛍光体を製造できなくなるので、球状もしくは擬球状の粒子形状を有するアルミン酸塩蛍光体を製造するためには、すべての蛍光体原料をハロゲン化物でない化合物にするのがよい。

10 【0154】又、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$   $17$ アルミン酸塩蛍光体の場合を記述した上記実施例1では、母体化合物と三価ユーロピウム化合物とが $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4$ と $\text{EuMgAl}_2\text{O}_4$ とである場合を説明したが、本発明は、上記説明した科学的根拠に基づいてなされたものであるので、母体化合物は $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4$ 以外の蛍光体母体であっても構わないし、三価ユーロピウム化合物は $\text{EuMgAl}_2\text{O}_4$ 以外の三価ユーロピウム化合物(例えば、 $\text{AlEuO}_3$ )であっても構わない。

20 【0155】例えば、 $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4$ 蛍光体母体と $\text{AlEuO}_3$ 三価ユーロピウム化合物を主体にしてなる混合体を化学反応させて、二価ユーロピウム付活 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ アルミン酸塩蛍光体を製造しても、同様の効果を得ることができた。

【0156】一方、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$   $017$ アルミン酸塩蛍光体の場合を記述した上記実施例2では、中間体となる $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4$ 母体化合物と $\text{AlEuO}_3$ と三価ユーロピウム化合物を主体にした混合体を生成する中間体製造工程が大気中熱処理である場合を説明したが、本発明は、上記説明した科学的根拠に基づいてなされたものであるので、中間体製造工程は大気中熱処理以外の工程であっても構わない。

【0157】さらに、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$   $017$ 蛍光体の場合を記述した上記実施例2では、前記中間体製造工程となる大気中焼成工程の焼成温度を $1650^\circ\text{C}$ とした製造方法の場合を説明したが、 $1500^\circ\text{C}$ 以上 $1900^\circ\text{C}$ 以下の範囲内にある大気中焼成工程であっても同様に実施可能である。

【0158】なお、上記大気中焼成温度が $1500^\circ\text{C}$ 未満の場合では、上記 $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4$ 母体化合物と $\text{AlEuO}_3$ 三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる完全な混合体にする事ができず、中間体として、 $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体の生成に寄与する $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ 中間化合物を生成して、この結果、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程後の $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 蛍光体に、微量ながら $\text{BaO} \cdot 0.9\text{EuO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_4$ 二価ユーロピウム含有中間蛍光体が混在するようになるので、大気中焼成温度の下限は $1500^\circ\text{C}$ にして、蛍光体原料を $\text{BaMgAl}_2\text{O}_4$ 母体化合物と $\text{AlEuO}_3$



3 三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる完全な混合体にするのがよい。一方、上記大気中焼成温度が 1900℃ 以上の場合では、中間体製造工程中に生成物が融解して粉末の状態を保つことができなくなるので、大気中焼成温度の上限は 1900℃ にするのがよい。

【0159】尚、上記大気中焼成工程の焼成温度範囲は、蛍光体が  $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体以外の組成の上記  $(\text{Ba}1-x-y-z\text{Sr}x\text{Ca}y\text{Eu}z)$   $(\text{Mg}1-a-b\text{Zn}a\text{Mn}b)$   $\text{Al}10\text{O}17$  蛍光体の場合でも、上記と全く同じ理由によって、1500℃ 以上 1900℃ 以下に限定するのがよい。

【0160】さらに、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の場合を記述した上記実施例 1 および 2 では、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程を還元雰囲気中焼成工程とした二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法の場合を説明したが、本発明は上記説明した科学的根拠に基づいてなされたものであるので、二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程は還元雰囲気中焼成工程以外の工程であっても同様に実施可能である。

【0161】さらに、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の場合を記述した上記実施例 1 および 2 では、前記二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程となる還元雰囲気中焼成工程の焼成温度を 1600℃ とした二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法の場合を説明したが、1400℃ 以上 1900℃ 以下の範囲内にある還元雰囲気中焼成工程であっても同様に実施可能である。

【0162】なお、上記還元雰囲気中焼成温度が 1400℃ 以下の場合では、化学反応の進行速度が遅いので  $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体を十分に生成することができず、この結果、 $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体の輝度が低くなるので、還元雰囲気中焼成温度の下限は 1400℃ にするのがよい。一方、上記還元雰囲気中焼成温度が 1900℃ 以上の場合では、二価ユーロピウム付活  $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体製造工程中に生成物が融解して粉末の状態を保つことができなくなるので、還元雰囲気中焼成温度の上限は 1900℃ にするのがよい。

【0163】なお、上記還元雰囲気中焼成工程（すなわち二価ユーロピウム付活蛍光体生成工程）の焼成温度範囲は、蛍光体が  $\text{BaO} \cdot 9\text{EuO} \cdot 1\text{MgAl}10\text{O}17$  蛍光体以外の組成の上記  $(\text{Ba}1-x-y-z\text{Sr}x\text{Ca}y\text{Eu}z)$   $(\text{Mg}1-a-b\text{Zn}a\text{Mn}b)$   $\text{Al}10\text{O}17$  蛍光体の場合でも、上記と全く同じ理由によって、1400℃ 以上 1900℃ 以下に限定するのがよい。

【0164】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、二価ユー

ロピウム付活蛍光体の製造方法にあつて、蛍光体母体となる母体化合物と三価ユーロピウム化合物とを主体にしてなる混合体を反応させて二価ユーロピウム付活蛍光体を製造するようにするので、蛍光体の形成過程において、所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体以外の二価ユーロピウム付活蛍光体が中間生成物として形成して、これが所望とする二価ユーロピウム付活蛍光体中に混入するのを防止することができ、合成後の二価ユーロピウム付活蛍光体の発光の色純度が下がったり、二価ユーロピウム付活蛍光体の発光色が製造ロットや電気炉毎にばらつくことを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態 1 にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を示すフローチャート

【図 2】本発明の実施の形態 2 にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を示すフローチャート

【図 3】本発明の実施例 1 にかかる母体化合物と三価ユーロピウム化合物の X 線回折パターンを示す図

【図 4】本発明の実施例 1 にかかる製造方法で製造した蛍光体と従来の製造方法で製造した蛍光体の X 線回折パターン比較図

【図 5】本発明の実施例 1 にかかる製造方法で製造した蛍光体と従来の製造方法で製造した蛍光体の輝度の製造ロット毎の変動を示す図

【図 6】本発明の実施例 1 にかかる製造方法で製造した蛍光体と従来の製造方法で製造した蛍光体の y 値の製造ロット毎の変動を示す図

【図 7】本発明の実施例 1 にかかる製造方法で製造した蛍光体と従来の製造方法で製造した蛍光体の x 値の製造ロット毎の変動を示す図

【図 8】本発明の実施例 2 にかかる  $\text{Al}2\text{O}3$  蛍光体原料の電子顕微鏡写真

【図 9】本発明の実施例 2 にかかる大気中焼成工程後の焼成物の X 線回折パターンを示す図

【図 10】本発明の実施例 2 にかかる蛍光体の輝度と色度の比較を示す図

【図 11】本発明の実施例 2 にかかる蛍光体の電子顕微鏡写真

【図 12】従来の製造方法にかかる蛍光体の X 線回折パターンを示す図

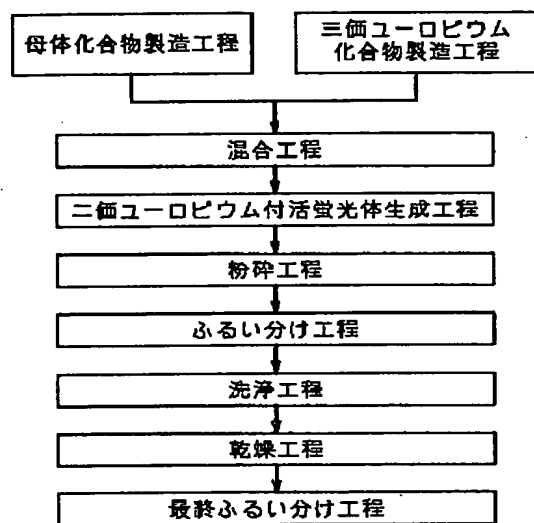
【図 13】従来の製造方法にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の構成物と焼成温度との関係を示す図

【図 14】従来の製造方法にかかる二価ユーロピウム付活蛍光体の発光スペクトルを示す図

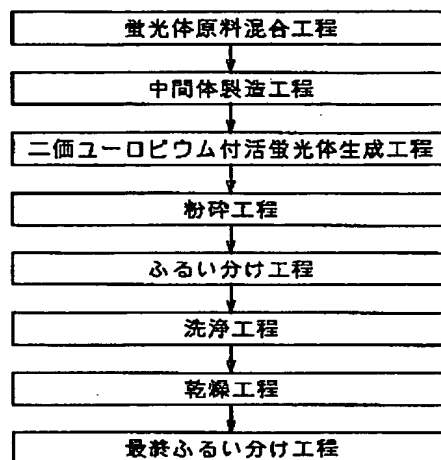
【図 15】本発明の実施例 2 にかかる蛍光体と大気中焼成工程後の焼成物の X 線回折パターンを示す図

【図 16】従来の製造方法にかかる蛍光体の輝度と x および y 値の製造ロット毎の変動を示す図

【図1】

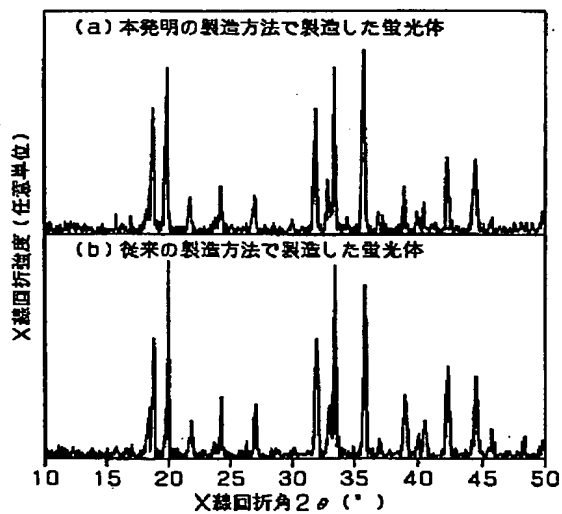
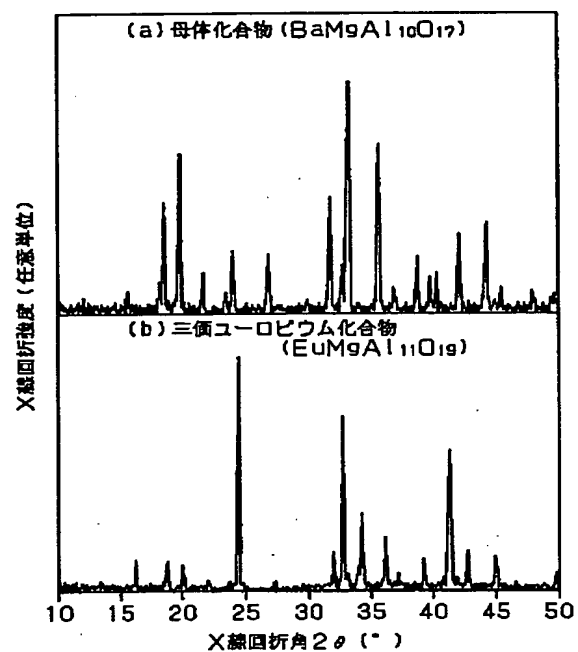


【図2】

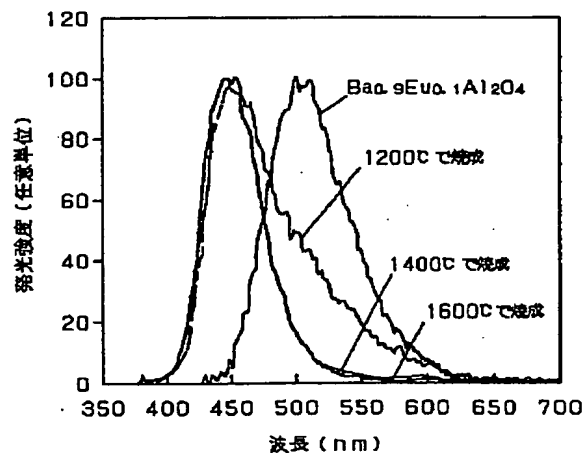


【図4】

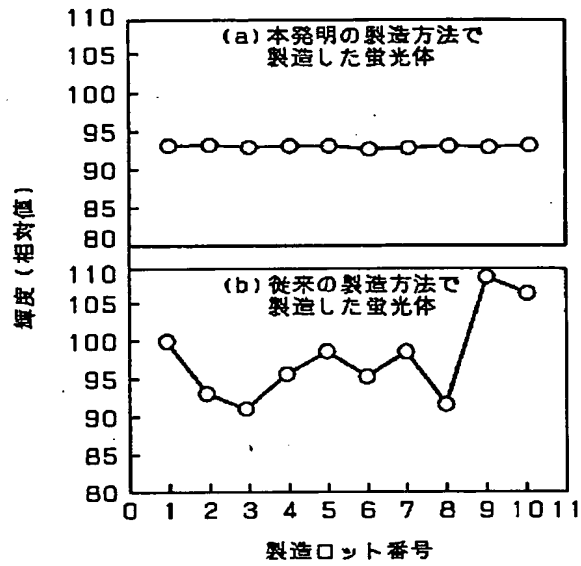
【図3】



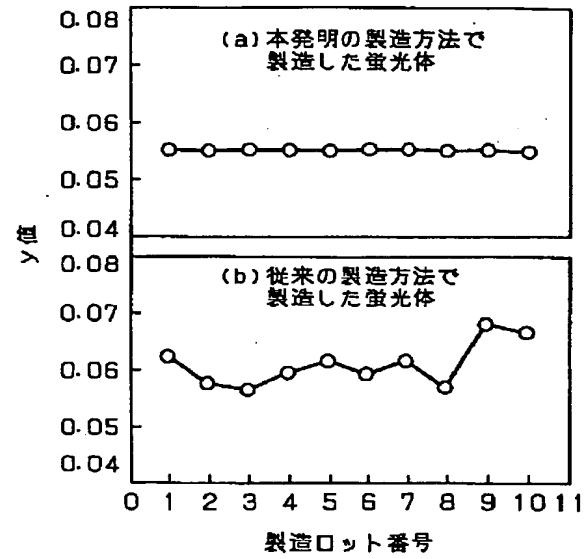
【図14】



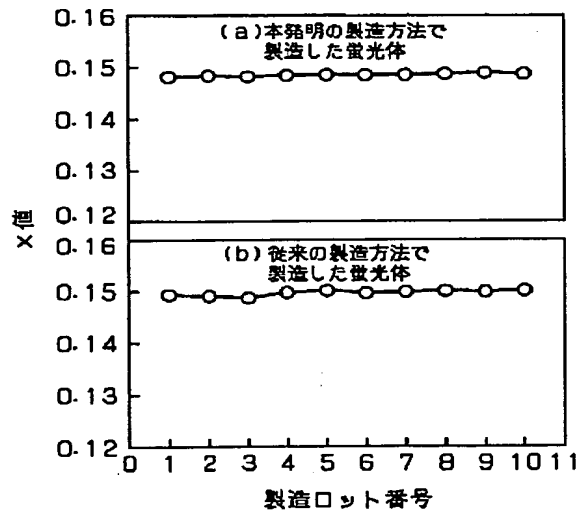
【図 5】



【図 6】

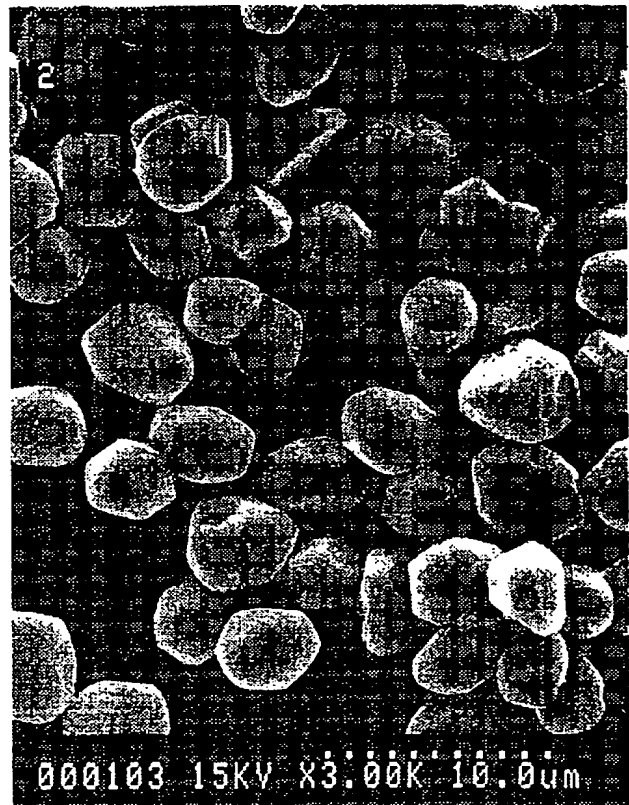


【図 7】

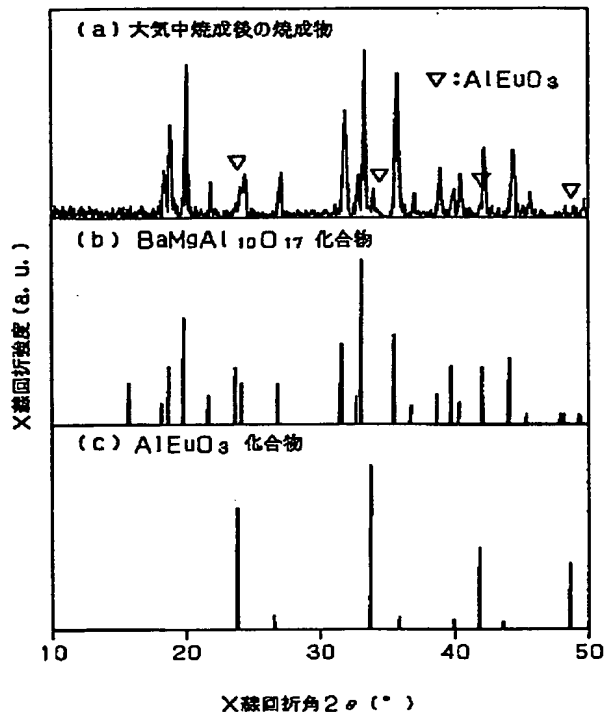


【図 8】

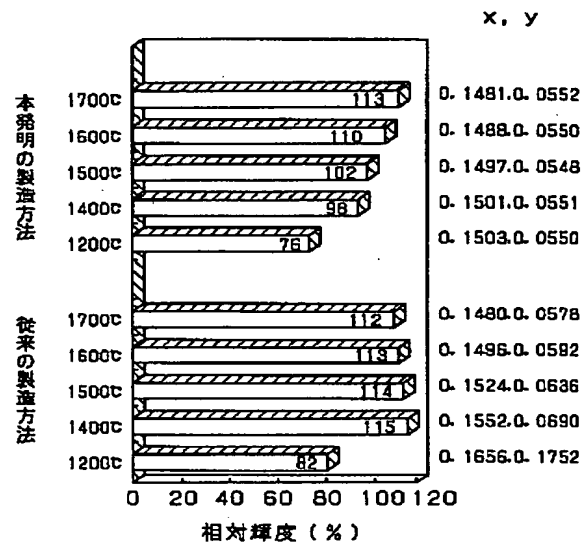
図面代用写真



【図9】



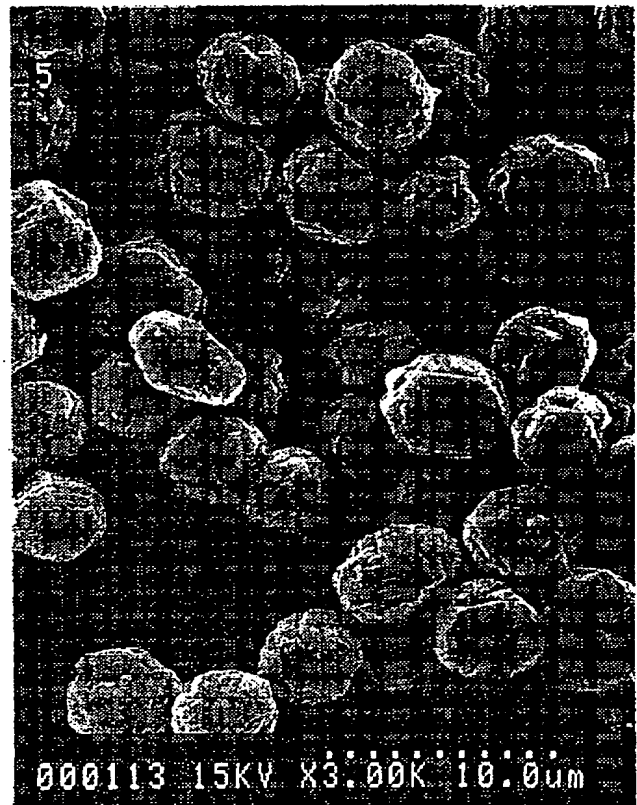
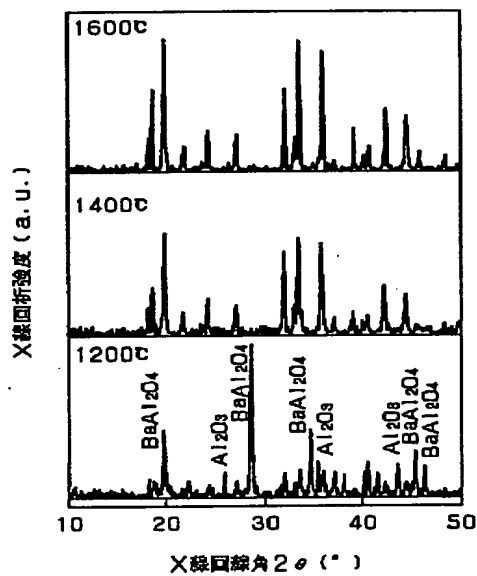
【図10】



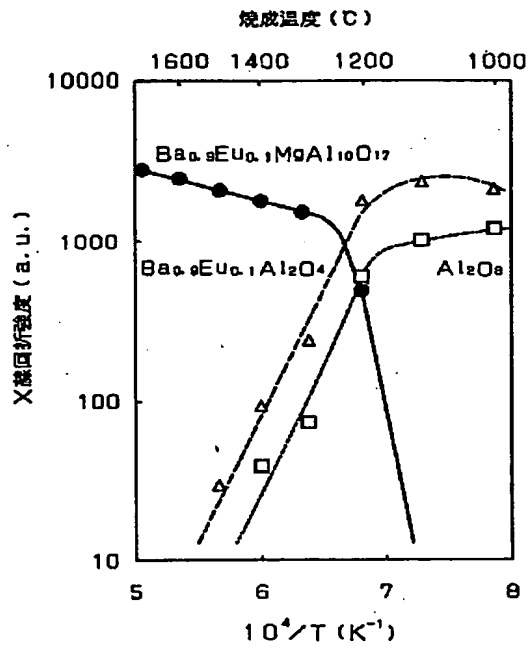
【図11】

図面代用写真

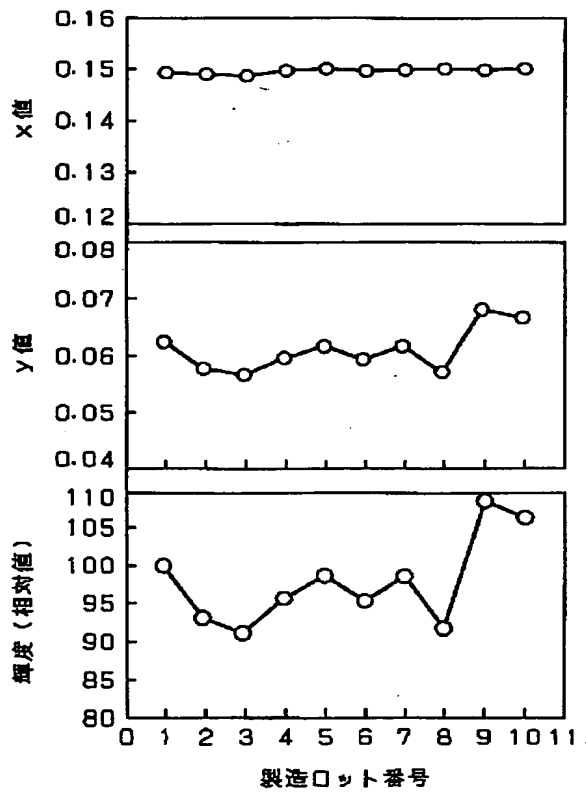
【図12】



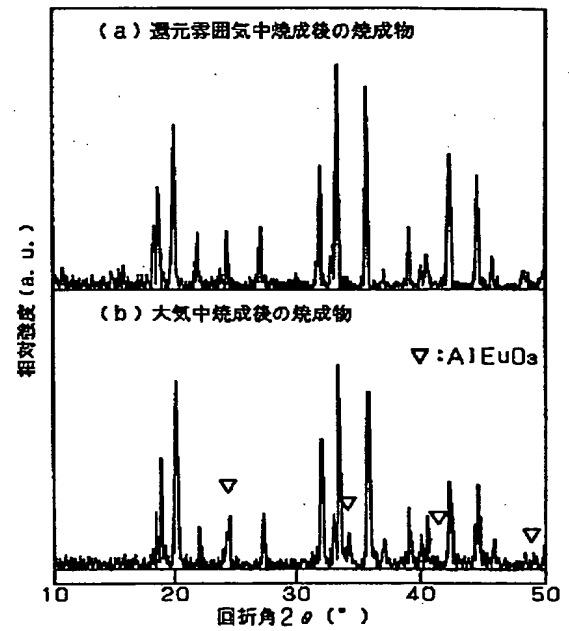
【図13】



【図16】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 東 亨

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内